

ZUR FRAGE DER DISSOCIATION DER ELEKTROLYTE.

Von C. Liebenow.

F. Kohlrausch hat bekanntlich für die Leitfähigkeit der sogenannten starken Elektrolyte eine empirische Formel gegeben¹⁾, welche dieselbe bis zu Konzentrationen von etwa ein oder zwei Zehntel normal ganz vorzüglich darzustellen gestattet. Die Abweichungen fallen vollständig in die restierende Fehlergrenze der so überaus exakten Kohlrausch'schen Messungen.

Kohlrausch schreibt dieselbe:

$$\frac{1 - \alpha}{a^p} = B m^{1/2} \quad (1)$$

Hierin ist m die Gesamtmenge des Satzes in Gramm-Aequivalenten, welches in 1 Liter gelöst ist, während α das Verhältnis des Aequivalent-Leitvermögens $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ bedeutet, wenn man mit λ dasjenige der Lösung, mit λ_∞ dasjenige für unendliche Verdünnung bezeichnet; B und p sind Konstante.

Ich will diese Gleichung zunächst etwas umformen und setze das Volumen einer Lösung, welches 1 g/Aequivalent Salz gelöst enthält = v ; dann ist $v = \frac{1}{m}$. Man kann also schreiben:

$$\frac{a^p}{(1 - \alpha)v} = \frac{1}{B} \quad (2)$$

Nimmt man ferner an, dass wenigstens bis zu gewissen Konzentrationen die Leitfähigkeit der Ionenkonzentration proportional sei und setzt diese gleich C_i , die Konzentration der undissociierten Moleküle gleich C_μ , so ist

$$\frac{\alpha}{v} = C_i \text{ und } \frac{1 - \alpha}{v} = C_\mu \quad (2a)$$

Somit wird Gleichung 2:

$$\frac{C_i^{1/2}}{C_\mu} a^q = K \quad (3)$$

resp.

$$\frac{C_i^3}{C_\mu^2} a^{2q} = K' \quad (3a)$$

Hierin ist $p = \frac{2}{3} = q$ gesetzt.

Für grosse Verdünnung wird $\alpha = 1$, so dass unter dieser Bedingung Gleichung 3 und 3a in

1) Fr. Kohlrausch, Berl. Ber. 44, vom 8. November 1900. Ueber das elektrische Leitvermögen der Alkalijodate und eine Formel zur Berechnung von Leitvermögen.

$$\frac{C_i^{3/2}}{C_\mu} = K \quad (4)$$

resp.

$$\frac{C_i^3}{C_\mu^2} = K' \quad (4a)$$

übergehen.

Die Gleichung von Kohlrausch geht also für grosse Verdünnung in die bekannte van't Hoff'sche Gleichung über, der somit Kohlrausch für stärkere Konzentrationen einen Korrektionsfaktor a^q hinzugefügt hat. Ich werde daher in dem Folgenden Gleichung (3), resp. (3a) als die van't Hoff-Kohlrausch'sche Gleichung bezeichnen.

Der Korrektionsfaktor a^q scheint zunächst keine einfachen Beziehungen zur Konzentration zu besitzen. Ich werde jedoch in dem Folgenden eine Gleichung:

$$\frac{C_i^{2-r}}{C_\mu} e^{-\int \frac{dC_\mu}{C_i}} = K$$

ableiten und zeigen, dass, wenn man hierin $r = \frac{1}{2}$ setzt, diese Gleichung die Beobachtungen genau so gut wiedergibt wie die Gleichung (1).

Um die hier in Betracht kommenden Verhältnisse des Massenwirkungsgesetzes möglichst klar zu übersehen, will ich dasselbe für zwei Gase mit Hilfe der bekannten Barometerformel für Höhenmessungen ableiten und zunächst zwischen mechanischem und chemischem Gleichgewicht unterscheiden.

I. Das mechanische Gleichgewicht.

Denkt man sich die Erde statt von der Luft von einem beliebigen einfachen Gase als Atmosphäre umgeben, in der überall dieselbe Temperatur T herrschen möge, so lässt sich, wenn man von der Aenderung der Schwere mit der Höhe und geographischen Breite absieht, die Dichte des Gases in irgend einer Höhe h leicht berechnen, sobald man die Dichte in irgend einer bestimmten Höhe h_0 kennt.

Nennen wir die Anzahl der in einem Liter enthaltenen Gramm-Moleküle die Konzentration (C) des Gases und bezeichnen mit M das Molekulargewicht desselben, so ist das Gewicht eines Liters Gas MC . Mithin ist die Aenderung des Druckes mit der Höhe:

$$dp = -MCdh \quad (5)$$

Hierin ist die Höhe h in Decimetern und der Druck p in Gramm per Quadratdecimeter gezählt.

Nun beträgt das Gewicht eines Liters Gas in Gramm:

$$G = \frac{M}{RT} P \quad (6)$$

worin P den Druck in Atmosphären, T die absolute Temperatur und R die Gaskonstante ($= 0,0821$) bedeutet.

Ferner ist

$$P = 103330 p.$$

Setzen wir daher $R' = 8483$, so erhalten wir

$$G = \frac{M}{R'T} p$$

oder

$$MC = \frac{M}{R'T} p.$$

Hieraus ergibt sich:

$$dp = R'T dC \quad (7)$$

Setzen wir dies in Gleichung (5) ein, so wird:

$$dC = -\frac{MC}{R'T} dh \quad (8)$$

und hieraus durch Integration:

$$\log \text{ nat } C = \log \text{ nat } C_0 - \frac{h - h_0}{R'T} M \quad (9)$$

Haben wir es nicht mit einem einfachen Gas, sondern mit einem Gemisch von mehreren Gasen zu tun, so gilt das Daltonsche Gesetz, nach dem jedes einzelne sich so verhält, als ob die übrigen gar nicht vorhanden wären. Wir können also in obige Betrachtungen ohne weiteres die Partialdrucke einführen und erhalten dann für zwei Gase 1 und 2 die Gleichungen:

$$\log \text{ nat } C_1 = \log \text{ nat } C_{01} - \frac{h - h_0}{R'T} M_1 \quad (10)$$

$$\log \text{ nat } C_2 = \log \text{ nat } C_{02} - \frac{h - h_0}{R'T} M_2 \quad (11)$$

Diese beiden Gleichungen bestimmen das mechanische Gleichgewicht einer Atmosphäre aus zwei Gasen von überall gleicher Temperatur unter dem Einfluss der Anziehungskraft der Erde. Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so tritt so lange Bewegung ein (die Gase diffundieren durcheinander) bis schliesslich dieses mechanische Gleichgewicht hergestellt ist.

II. Das chemische Gleichgewicht.

Wir wollen nun annehmen, die beiden Gase 1 und 2 könnten sich (etwa durch Polymerisation) gegenseitig ineinander umwandeln, und es seien für ein bestimmtes Gemisch die Konzentrationen für das chemische Gleichgewicht bestimmt. Diese Konzentrationen seien C_{01} und C_{02} , welche in der Höhe h_0 herrschen mögen. Für den übrigen Raum sei das

mechanische Gleichgewicht hergestellt. Dann muss auch überall chemisches Gleichgewicht herrschen, da sonst ein perpetuum mobile entsteht, weil jede beständige Störung dieses mechanischen Gleichgewichtes zu ewigen Bewegungen Anlass geben würde.

Mithin gelten auch für das chemische Gleichgewicht die Gleichungen:

$$\log \text{ nat } C_1 = \log \text{ nat } C_{01} - \frac{h - h_0}{R'T} M_1 \quad (10)$$

$$\log \text{ nat } C_2 = \log \text{ nat } C_{02} - \frac{h - h_0}{R'T} M_2 \quad (11)$$

In diesen Gleichungen kommen die Höhen nur im zweiten Gliede der rechten Seite vor, und zwar sind diese Glieder bis auf den Faktor M überall identisch. Stellen wir daher die Reaktionsgleichung für die Moleküle auf, nach welcher die chemische Umwandlung sich vollzieht, nämlich:



worin n und m ganze Zahlen bedeuten, multiplizieren ferner Gleichung (10) mit n und Gleichung (11) mit m und subtrahieren beide voneinander, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} & \log \text{ nat } \frac{C_1^n}{C_2^m} \\ &= \log \text{ nat } \frac{C_{01}^n}{C_{02}^m} - \frac{h - h_0}{R'T} (n M_1 - m M_2). \end{aligned}$$

Da nun nach Gleichung (12):

$$n M_1 - m M_2 = 0$$

ist, und da ferner C_{01} und C_{02} Konstante bedeuten, so ergibt sich:

$$\frac{C_1^n}{C_2^m} = \text{konst.} \quad (13)$$

Dies ist das Massenwirkungsgesetz für zwei Gase, welche sich chemisch ineinander umwandeln können.

Wir wollen gleich noch einen hypothetischen Fall für drei Gase erledigen, von denen zwei derartig miteinander verknüpft sind, dass sie trotz verschiedenen Molekulargewichtes in jeder Höhe gleiche Konzentration besitzen. Sind ihre Moleküle z. B. elektrisch geladen, wie wir dies für die Ionen binärer Elektrolyte voraussetzen, so würden bei der geringsten Konzentrationsdifferenz in irgend einer Höhe derartige elektrostatische Kräfte auftreten, dass praktisch jede Differenz verhindert wird.

In diesem Falle können wir die beiden Gase als ein einziges von doppeltem Molekularvolumen betrachten oder auch als zwei Gase, denen beiden das gleiche mittlere Molekulargewicht zukommt.

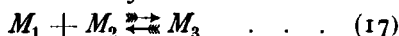
Wir erhalten im letzteren Falle, wenn die Gase 1 und 2 diese miteinander verknüpften Gase bilden, die drei Gleichungen:

$$\log \text{nat } C_1 = \log \text{nat } C_{01} - \frac{h - h_0}{R'T} \frac{M_1 + M_2}{2} \quad (14)$$

$$\log \text{nat } C_2 = \log \text{nat } C_{02} - \frac{h - h_0}{R'T} \frac{M_2 + M_1}{2} \quad (15)$$

$$\log \text{nat } C_3 = \log \text{nat } C_{03} - \frac{h - h_0}{R'T} M_3 \quad (16)$$

Ist nun die Reaktionsgleichung, wie dies z. B. bei binären Elektrolyten der Fall ist:



so ergibt sich nach Subtraktion der dritten Gleichung von der Summe der beiden ersten:

$$\log \frac{C_1 C_2}{C_3} = \log \frac{C_{01} C_{02}}{C_{03}},$$

oder wenn wir $C_1 = C_2 = C_i$ und $C_3 = C_\mu$ setzen:

$$\frac{C_i^2}{C_\mu} = \text{konst.} \quad (19)$$

III. Einfluss eines Lösungsmittels.

Befindet sich in dem gaserfüllten Raum ausser den Gasen noch ein homogenes Medium, welches die Verschiebungen der Gasmoleküle nicht verhindert, so werden sich die Bedingungen für das mechanische, von der Schwere herrührende Gleichgewicht nicht ändern, wenn auch zwischen den Teilen des Mediums und den Gasmolekülen anziehende oder abstossende Kräfte bestehen, sofern sich die Gase vollständig im Innern des Mediums befinden, da die Summe aller dieser nach allen Seiten gerichteten Kräfte gleich Null ist.

Besteht dieses Medium aus einer Flüssigkeit, so ist freilich klar, dass deren Konzentration mit wachsender Konzentration der gelösten Gase im allgemeinen abnehmen wird. Solange aber die Konzentration der letzteren derjenigen der Flüssigkeit gegenüber klein bleibt, ist die Konzentrationsänderung der Flüssigkeit gering, so dass man sie in den folgenden Betrachtungen vernachlässigen kann.

Erfüllt jedoch die Flüssigkeit den Raum nicht ganz, sondern besitzt sie eine obere Grenzschicht, über welche die Gase hinausreichen, so wird die Gleichung für die Konzentration des einzelnen Gases erfahrungsgemäss in dieser Grenzschicht diskontinuierlich; sie macht einen Sprung, der in dem sogen. Absorptionskoeffizienten seinen Ausdruck findet. Um möglichst anschaulich zu bleiben, wollen wir für das einzelne Gas in der Grenzschicht eine Höhe h' fingieren, durch welche die Kontinuität der Gaskonzentration wieder hergestellt würde. Denken wir uns dann die Flüssigkeit in einem hohen Zylindergefäss, welches in einem gaserfüllten Raum aufgestellt ist, so gilt nach erfolgtem Gleichgewicht für das Gas ausserhalb der Flüssigkeit die Gleichung (9):

$$\log \text{nat } C = \log \text{nat } C_0 - \frac{h - h_0}{R'T} M$$

und innerhalb der Flüssigkeit:

$$\log \text{nat } C = \log \text{nat } C_0 - \frac{h + h' - h_0}{R'T} M_1 \quad (20)$$

worin h' irgend eine positive oder negative Konstante bedeutet¹⁾.

Denken wir uns nun zwei Flüssigkeiten übereinander geschichtet, für welche die fingierten Höhen in ihrer Oberfläche gegen den freien Raum h' und h'' seien, so haben wir, wenn wir von einem Punkte im Innern der oberen Flüssigkeit ausgehen, beim Uebergang durch die Grenzschicht in die untere eine Höhe $h'' - h' = \Delta h'$ zu fingieren, damit die Gleichung für das Gleichgewicht eines in beiden gelösten Gases kontinuierlich bleibt.

Sind h'' und h' unendlich wenig voneinander verschieden, so geht $\Delta h'$ in dh' über.

Den letzteren Fall können wir uns dadurch realisiert denken, dass wir einer Flüssigkeit eine zweite, die sich mit derselben zu mischen vermag, hinzufügen, sie hierauf mit einer sehr dünnen halbdurchlässigen Wand, die für die Flüssigkeiten undurchlässig, für gelöste Gase jedoch durchlässig ist, abdecken und über diese eine gleichartige Mischung schichten, welche jedoch von dem Zusatz etwas weniger enthält, als die untere. Ist die Konzentration des Zusatzes in der oberen Flüssigkeit c'' , in der unteren c' , so sei $c'' - c' = dc$.

Gehen wir jetzt von einer unmittelbar über der dünnen, halbdurchlässigen Wand liegenden Schicht zu einer unmittelbar unter derselben liegenden über, so ist hier die Dichteänderung eines gelösten Gases:

$$dC = -\frac{M}{R'T} (dh + dh') \quad (21)$$

Hierin ist dh' offenbar um so grösser, je grösser dc ist, und ist ausser von der Natur der beigemischten Flüssigkeit wahrscheinlich auch noch von der Konzentration c selbst abhängig, so dass wir setzen können: $dh' = f(c) dc$.

Ändert sich nun für das Lösungsmittel c kontinuierlich mit der Höhe, so dass man c wieder als Funktion der Höhe darstellen kann, so kann man setzen:

$$dh' = f(c) dc = \varphi(h) dh,$$

und man erhält aus Gleichung (21):

$$dC = -\frac{M}{R'T} [1 + \varphi(h)] dh \quad (22)$$

wonach sich die Konzentration des Gases in

1) Der Zusammenhang zwischen der fingierten Höhe h' und dem Absorptionskoeffizienten a ergibt sich ohne weiteres zu

$$a = \frac{M}{R'T} h'.$$

einem Lösungsmittel, das sich mit der Höhe kontinuierlich ändert, überall berechnen lässt, vorausgesetzt, dass die Funktion $\varphi(h)$ hinreichend bekannt und so einfach ist, dass etwaige mathematische Schwierigkeiten der Integration überwunden werden können.

IV. Das Wasser als Lösungsmittel.

Das Wasser erfährt bei der Auflösung starker Elektrolyte bekanntlich eine nicht unerhebliche Kontraktion, die man vielfach als Umsetzung polymerer Wassermoleküle gedeutet hat¹⁾. Dass hiermit bedeutende Aenderungen des Absorptionskoeffizienten verknüpft sein können, scheint schon aus der grossen Aenderung der Dielektrizitätskonstanten beim Uebergang von Wasser in Eis (80:2,3)²⁾ hervorzugehen. Ob dies wirklich der Fall ist, mag dahingestellt bleiben, doch will ich in dem Folgenden zeigen, dass man unter dieser Annahme zu einer Formel gelangen kann, die dasselbe leistet, wie die vorzügliche Formel von van't Hoff-Kohlrausch.

Ich nehme also an, dass die Konstitution des Wassers beim Auflösen von Salzen geändert werde, indem etwa die elektrisch geladenen Ionen stark dielektrische Molekülararten des Wassers in besonderem Maasse anziehen, d. h. einen besonders grossen, positiven Absorptionskoeffizienten diesen gegenüber besitzen, so dass sich das Gleichgewicht zwischen den Wassermolekülen verschiedener Polymerisation durch den Eintritt von Ionen zu Gunsten der stark dielektrischen verschiebt. Umgekehrt werden dann auch diese für die Ionen ebenfalls einen grossen Absorptionskoeffizienten besitzen, so dass wir von der Gleichung (21) unmittelbar Gebrauch machen könnten, sobald wir den Zusammenhang von dh' mit der Konzentrationsänderung der Molekülararten des Wassers festgestellt haben. Hierüber liegen jedoch Versuche, aus denen man auf diesen Zusammenhang schliessen könnte, nicht vor. Ich werde daher Annahmen machen, die einigermaßen plausibel erscheinen.

Zunächst nehme ich an, die unendlich kleine Aenderung der Eigenschaften des Wassers sei direkt proportional der kleinen Zunahme der Ionenkonzentration bei einer kleinen Vermehrung der Ionen und sei ferner von der Vermehrung der neutralen Moleküle nicht unbeeinflusst. Andererseits sei der Grad dieser Aenderung um so geringer, je mehr Ionen sich bereits in Lösung befinden.

1) Vergl. u. a. die Hypothese von Röntgen. Wied. Ann. 45, 91. Weitere Literatur siehe: Roloff, Die Theorie der elektrolytischen Dissociation, S. 61. Berlin, Julius Springer.

2) Abegg, Wied. Ann. 65, 231.

Ist daher C_i wieder die Konzentration der Ionen, C_μ diejenige der neutralen Moleküle und k' ein konstanter positiver oder negativer Faktor, so setze ich für verdünnte Lösungen:

$$dh' = r' \frac{dC_i + k' dC_\mu}{C_i} \quad (23)$$

und schreibe Gleichung (21) für die drei Gase:

$$dC_i = -C_i \frac{M_1 + M_2}{2 R \cdot T} \left(dh + r_i' \frac{dC_i + k' dC_\mu}{C_i} \right),$$

$$dC_i = -C_i \frac{M_2 + M_1}{2 R \cdot T} \left(dh + r_i' \frac{dC_i + k' dC_\mu}{C_i} \right),$$

$$dC_\mu = -C_\mu \frac{M_3}{R \cdot T} \left(dh + r_\mu' \frac{dC_i + k' dC_\mu}{C_i} \right).$$

Setzen wir $\frac{M_3(r_i' - r_\mu')}{R \cdot T} = r$, ferner $r k' = k$, so erhalten wir zunächst durch Integration und unter Berücksichtigung, dass $M_1 + M_2 - M_3 = 0$ ist, wie vorher:

$$2 \log \text{nat } C_i - \log \text{nat } C_\mu = r \log \text{nat } C_i + k \int \frac{dC_\mu}{C_i} + \text{konst.},$$

woraus folgt:

$$\frac{C_i^{2-r}}{C_\mu} e^{-k \int \frac{dC_\mu}{C_i}} = K \quad (24)$$

Ist $r = 0$, so wird auch $k = 0$, da $k = r k'$. Dieser Fall tritt ein, wenn annähernd $r_i' = r_\mu'$, resp. wenn beide Null werden. In diesem Falle geht Gleichung (24) in die Ostwaldsche Gleichung:

$$\frac{C_i^2}{C_\mu} = K$$

über.

V. Vergleich mit den Beobachtungen.

Um die vorige Gleichung mit den Beobachtungen an starken Elektrolyten vergleichen zu können, ist zunächst noch das Integral:

$$\int \frac{dC_\mu}{C_i}$$

aufzulösen, was insofern Schwierigkeit macht, als hierzu die Beziehung zwischen C_μ und C_i bekannt sein müsste, die gerade gesucht wird¹⁾.

1) Für sehr verdünnte Lösungen ist C_μ sehr viel kleiner als C_i . Man kann daher für diese $C_i = C_i + k C_\mu$ setzen, und erhält nach Ausführung der Integration an Stelle von Gleichung 24: $\frac{C_i^2}{C_\mu} (C_i + k C_\mu)^{-r} = K$. Setzt man $r = \frac{1}{2}$ und führt die Beziehungen (2a) ein, so erhält man $\frac{C_i^{3/2}}{C_\mu} \left(1 + k \frac{1-\alpha}{2} \right)^{-1/2} = K$, oder, da α nahezu $= 1$, $\frac{C_i^{3/2}}{C_\mu} \alpha^{-\frac{k}{2}} = K$. Diese Gleichung geht daher für grosse Verdünnungen in Gleichung 3 über.

Man kann sich der wahren Lösung aber durch successive Integration beliebig nähern, indem man von grossen Verdünnungen ausgeht und

$$r = \frac{1}{2} \text{ und } \int_{C_{oi}}^{C_i} \frac{dC_\mu}{C_i} = 0$$

setzt.

Man erhält dann als erste Näherungsgleichung die Gleichung von van't Hoff:

$$\frac{C_i^{3/2}}{C_\mu} = K \quad (I)$$

oder

$$C_\mu = \frac{C_i^{3/2}}{K}$$

und somit:

$$\frac{dC_\mu}{C_i} = \frac{3}{2K} \frac{dC_i}{\sqrt{C_i}}$$

Mithin wird unter Berücksichtigung, dass $C_{oi} = 0$:

$$-k \int_{C_{oi}}^{C_i} \frac{dC_\mu}{C_i} = -\frac{3k}{K} \sqrt{C_i}$$

Hiernach erhält man als zweite Näherungsgleichung, wenn man $\frac{3k}{K} = b$ setzt:

$$\frac{C_i^{3/2}}{C_\mu} e^{-b\sqrt{C_i}} = K \quad (II)$$

Der Zusammenhang zwischen den Konstanten dieser Gleichung und den Gleichungen (1) bis (3) ergibt sich ohne weiteres durch Reihenentwicklung, wenn man höhere Potenzen kleiner Grössen vernachlässigt.

Setzt man $1 - \alpha = \beta$, so wird der Korrektionsfaktor der Gleichung (3):

$$\alpha^q = (1 - \beta)^q = 1 - q\beta + \dots \quad (25)$$

Ebenso ist:

$$e^{-b\sqrt{C_i}} = e^{-b\sqrt{\frac{\alpha}{v}}} = 1 - b\sqrt{\frac{\alpha}{v}} + \dots$$

Mithin:

$$q\beta = q(1 - \alpha) = b\sqrt{\frac{\alpha}{v}} \quad (26)$$

Nun ist nach van't Hoff:

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} \sqrt{\frac{\alpha}{v}} = K;$$

und da α für grosse Verdünnung nahezu 1 ist, so folgt aus Gleichung (26):

$$K = \frac{q}{b}$$

Setzt man mit Kohlrausch $K = \frac{1}{B}$, so wird

$$b = (p - 1,5) B, \quad (27)$$

eine Beziehung, die sofort aus den Angaben von Kohlrausch einen Näherungswert für b in einfachster Weise berechnen lässt.

Unter den von Kohlrausch (l. c., S. 1007) aufgeführten Elektrolyten besitzt b für Kaliumchlorid den grössten Wert. Die Gleichung (II), in welcher der Exponent $b\sqrt{C_i}$ nur für grosse Verdünnungen gültig ist, wird daher die Leitfähigkeit für Kaliumchlorid am wenigsten weit wiedergeben. Immerhin stimmt selbst für Kaliumchlorid die Rechnung mit der Beobachtung bereits bis etwa $\frac{1}{20}$ normal vorzüglich überein, wie Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1.

Leitfähigkeit wässriger Lösungen von Kaliumchlorid.

m	$\lambda_{\text{beob.}}$	$\lambda_{\text{ber.}}$	$\Delta \text{ iff.}$
0,0001	129,07	129,19	- 0,12
0,0002	128,77	128,82	- 0,05
0,0005	128,11	128,11	0,00
0,001	127,34	127,34	0,00
0,002	126,31	126,30	+ 0,01
0,005	124,41	124,38	+ 0,03
0,01	122,43	122,44	- 0,01
0,02	119,96	120,03	- 0,07
0,05	115,75	116,15	- 0,40

$$\lambda_\infty = 130,10, \quad b = 1,1 \text{ und } K = 1,3945.$$

Um weitere Uebereinstimmung zu erzielen, habe ich noch einen weiteren Näherungswert berechnet, indem ich die Gleichung (II) für die Auswertung des Integrals:

$$\int_{C_{oi}}^{C_i} \frac{dC_\mu}{C_i}$$

benutzte.

Danach wird:

$$C_\mu = \frac{C_i^{3/2} e^{-b\sqrt{C_i}}}{K}$$

woraus folgt:

$$\frac{dC_\mu}{C_i} = \frac{1}{K} \left(\frac{3}{2\sqrt{C_i}} - \frac{b}{2} \right) e^{-b\sqrt{C_i}} dC_i.$$

Hieraus ergibt sich durch Integration unter Berücksichtigung, dass $C_{oi} = 0$ und $b = \frac{3k}{K}$:

$$-k \int_{C_{oi}}^{C_i} \frac{dC_\mu}{C_i} = \frac{(2 - b\sqrt{C_i}) e^{-b\sqrt{C_i}} - 2}{3}$$

Demnach wird die dritte Näherungsgleichung:

$$\frac{C_i^{3/2}}{C_\mu} e^{\frac{(2 - b\sqrt{C_i}) e^{-b\sqrt{C_i}} - 2}{3}} = K \quad (III)$$

	KCl	NaCl	LiCl	KNO ₃	NaNO ₃	LiNO ₃	KJO ₃	NaJO ₃	LiJO ₃
<i>p</i>	3,280	2,649	2,265	1,640	1,944	2,322	1,458	1,285	1,183
<i>q</i>	1,780	1,149	0,765	0,140	0,444	0,822	— 0,042	— 0,215	— 0,317
<i>B</i>	0,7190	0,7707	0,7957	0,7372	0,7814	0,8142	0,8247	0,9498	1,0192
<i>b</i> etwa . .	1,281	0,886	0,609	0,103	0,347	0,699	— 0,034	— 0,204	— 0,323

Tabelle 2 gibt die nach dieser Formel berechneten Werte von λ , wobei $\lambda_0 = 130,10$; $b = 1,12$ und $K = 1,3945$ gesetzt ist.

Tabelle 2.

Leitfähigkeit wässriger Lösungen von Kaliumchlorid.

<i>m</i>	$\lambda_{\text{beob.}}$	$\lambda_{\text{ber.}}$	$\Delta \text{ iff.}$	$\Delta \text{ iff.}$ bei Kohlrausch
0,0001	129,07	129,19	— 0,12	— 0,12
0,0002	128,77	128,81	— 0,04	— 0,05
0,0005	128,11	128,11	0,00	0,00
0,001	127,34	127,34	0,00	0,00
0,002	126,31	126,31	0,00	+ 0,01
0,005	124,41	124,37	+ 0,04	+ 0,02
0,01	122,43	122,40	+ 0,03	0,00
0,02	119,96	119,92	+ 0,04	0,00
0,05	115,75	115,79	— 0,04	— 0,06
0,1	112,03	112,03	0,00	+ 0,03
0,2	107,96	107,73	+ 0,23	+ 0,33

Ich habe unter „ $\Delta \text{ iff. bei Kohlrausch}$ “ die von F. Kohlrausch (l. c.) angegebenen Abweichungen aufgeführt, welche nach seiner Formel übrig bleiben. Man ersieht daraus, dass Näherungsgleichung (III) die Beobachtungen nicht schlechter darstellt.

Ob weitere Näherungsgleichungen eine noch weiter gehende Übereinstimmung erzielen lassen, mag dahingestellt sein. Bei der Kompliziertheit des Ausdrucks habe ich auf die Aufstellung einer solchen verzichtet. Kohlrausch nimmt

an (l. c., S. 1006), dass eine Darstellung ohne Vermehrung der Konstanten überall nicht möglich sei. Auch kann für stärkere Konzentrationen die Leitfähigkeit der Ionenkonzentration nicht mehr proportional sein, da sich die Beweglichkeit der Ionen nach Hittorf bei stärkerer Konzentration ändert. Für andere von Kohlrausch berechnete Elektrolyte ist *q*, resp. *b*, wie gesagt, stets kleiner als beim Kaliumchlorid, wie besonders noch aus der obenstehenden Zusammenstellung hervorgeht. Nach Gleichung (27) erhält man *b* angenähert aus den von Kohlrausch gegebenen Werten für *p* und *B*. (Siehe obenstehende Tabelle.)

Nach dieser Zusammenstellung muss die Übereinstimmung für die übrigen hier aufgeführten Elektrolyte mindestens ebenso gut sein, wie beim Kaliumchlorid.

Ein Beweis für die Richtigkeit der Theorie ist diese formale Übereinstimmung selbstverständlich nicht; dass aber die Verhältnisse wahrscheinlich ähnlich liegen, dafür sprechen besonders auch die scharfsinnigen Betrachtungen, welche Jahn und Nernst unlängst über die Dissociation der Elektrolyte angestellt haben. Um die Sachlage weiter zu klären, erscheinen mir besonders möglichst umfassende Studien der Elektrostriktion ähnlicher Art wünschenswert, wie sie u. a. von Fajung und von Tammann angestellt sind.

(Eingegangen: 9. Mai.)

KRISTALLOLUMINESCENZ UND TRIBOLUMINESCENZ.

(Auszug aus der Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie und Photochemie 1905, Bd. 3, Heft 2, S. 80 bis 90.)

Von M. Trautz und P. Schorigin.



Neben den schon lange bekannten Erscheinungen der permanenten Triboluminescenz existieren noch zahlreiche temporäre Erscheinungen dieser Art, die im allgemeinen stärker sind, als die permanenten. Diese temporäre Triboluminescenz zeigt sich bei manchen, frisch auskristallisierten Substanzen, und zwar unter Wasser, Alkohol, Aether und Luft. Bei As_2O_3 (aus saurer $[H_2SO_4, HCl, HBr]$ Lösung kristallisiert) und $NaBrO_3$ verschwindet sie mit der Zeit vollständig, bei ersterem in zwei bis drei Tagen, bei letzterem erst nach mehreren Wochen. $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$, $Ba(BrO_3)_2 \cdot H_2O$, $Sr(BrO_3)_2 \cdot H_2O$, $Ca(BrO_3)_2 \cdot H_2O$, $Mg(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $2K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$,

K_2SO_4 (aus einer Lösung von 1 Mol K_2SO_4 auf 1 bis 2 Mol $KHSO_4$ kristallisiert), NaF zeigen permanente und temporäre Triboluminescenz, welche letztere langsam abklingt. Da bei früheren Versuchen¹⁾ stets ein bis zwei Tage in den Lösungen gerührt wurde und man erst dann auf Triboluminescenz prüfte, wenn man des Gleichgewichts zwischen Lösung und Kristallen ganz sicher war, so entging die (meist recht geringe) permanente Triboluminescenz unter den gesättigten Lösungen damals der Beobachtung. Wenn die temporäre Triboluminescenz verschwunden ist, so zeigen die Kristalle von As_2O_3 trotzdem keinerlei optische

1) Trautz, Zeitschr. f. Elektrochemie 1904, 593.